I. Über die Alkylierung des 1-Cyan-cyclohexanon-(2).

Ein Beitrag zur Valenzbeanspruchung.

II. Über die Bildung von Dihydro-naphtho-pyrazolen aus 1-Keto-2-oxymethylen-tetrahydro-naphthalin.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Marburg

vorgelegt von

CHRISTIAN WIEGAND

aus Kassel.

Marburg 1927

I. Über die Alkylierung des 1-Cyan-cyclohexanon-(2).

Ein Beitrag zur Valenzbeanspruchung.

II. Über die Bildung von Dihydro-naphtho-pyrazolen aus 1-Keto-2-oxymethylen-tetrahydro-naphthalin.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Marburg

vorgelegt von

CHRISTIAN WIEGAND

aus Kassel.

Marburg 1927

Druck: Kasseler Buchdruckerei G. m. b. H., Kassel

Von der Philosophischen Fakultät
der Universität Marburg
als Dissertation angenommen
am 11. Juni 1926
Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juni 1926

Berichterstatter:
Geh. Reg.-Rat Professor Dr. phil. K. v. Auwers.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

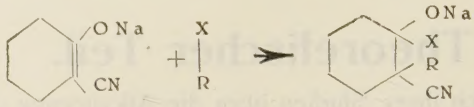
https://archive.org/details/IA41556027_0210

I.

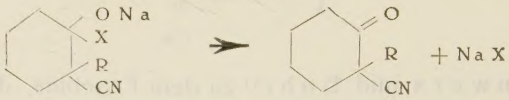
Ueber die Alkylierung des 1-Cyancyclohexanon-(2)

Ein Beitrag zur Valenzbeanspruchung.

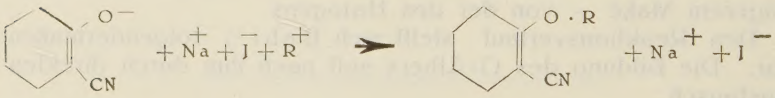
Die Entstehung des C-Derivates erklärt er im Sinne Michaels[1]), d. h. das Halogenalkyl lagert sich zunächst an die Doppelbindung an.



Aus diesem Anlagerungsprodukt entsteht dann durch Anspaltung von NaX der C-Äther.



Über den Verlauf der Alkylierung bei tautomeren Verbindungen[2]) sind schon sehr viele mehr oder weniger exakte Untersuchungen ausgeführt und Theorien aufgestellt worden, ohne daß bis heute eine restlose Aufklärung gelungen ist. Was zunächst die Anschauung Bahrs betrifft, daß der O-Äther über das Zwischenprodukt (IV) entstehe, so ist sie wohl, da analoge Fälle nie beobachtet sind, kaum haltbar. Man wird für die Bildung am besten eine Ionenreaktion annehmen:

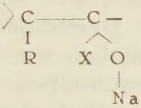


Der Verlauf dieser Reaktion würde dann abhängig sein, einmal von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, da diese ja einen bedeutenden Einfluß auf die Dissoziationskonstante ausübt und zweitens von der Dissoziationsfähigkeit des Natriumsalzes. Eine Bestätigung dieser Anschauung bringen die Arbeiten von Claisen,[5]) der fand, daß z. B. die Benzylierung von Phenol in Methylalkohol (D = 32)[6]) und Äthylalkohol (D = 26) fast nur den O-Äther lieferte, während in Toluol, (D = 2,35) bei dem D sehr klein ist, also kaum Dissoziation eintreten kann, fast ausschließlich C-Äther entstand. Leider schlugen meine Versuche, auch für das Cyan-

1) J. pr (2) 37, 486 (1888); 46, 189 (1892).
2) v. Auwers, Sitz. Ber. d. Ges. z. Bef. d. ges. naturw. Marburg 1925. W. Wislicenus, Z. Ang. 34, 257 (1921); Claisen, A. 442, 211 (1925).
3) v. Auwers, a. a. O.
4) Nernst, Z. f. phys. Ch. 13, 531 (1894).
5) Claisen, A. 442, 210 (1925).
6) D = Dielektrizitätskonstante.

cyclohexanon eine Bestätigung zu erbringen, fehl, denn es konnte weder in abs. Benzol noch Toluol eine genügende Umsetzung bewirkt werden. Alle Reaktionen scheinen sich dieser Anschauung nicht zu fügen. Es sei z. B. an die Alkylierung des Acetessigesters erinnert, der in Alkohol C-Äther liefert. Man könnte zwar die Bildung des C-Äthers durch geringe Dissoziationsfähigkeit des Natriumsalzes erklären, doch ist dies eine vorläufig unbewiesene Annahme. In geringem Maße wird auch die Haftfestigkeit des Halogens im Halogenalkyl bei der Bildung des O-Äthers eine Rolle spielen.

Die Michael'sche Hypothese über die Entstehung des C-Äthers ist wohl diejenige, die heute am meisten einleuchtet, wenn auch nur wenig über Anlagerung von Halogenalkylen an Doppelbindungen bekannt ist. [1]) Es ist auch verständlich, daß solche Anlagerungsprodukte sehr labil sein werden, da aus der Atomgruppierung



sofort NaX abgespalten wird.

Wenn nun wirklich bei der Bildung des C-Äthers aus dem Cyan-cyclohexanon eine Anlagerung erfolgt, [2]) so schließt Bahr, dann kann man diese Reaktion heranziehen zur Bestimmung der Valenzbeanspruchung durch folgende Überlegung: [2]) „Bei der Bildung der C-Äther lagern sich zunächst das Halogen und der Alkylrest an die doppelte Bindung an, worauf Abspaltung von Halogennatrium erfolgt. Ist nun das Halogen locker an den Kohlenwasserstoffrest gebunden, so wird die Spaltung des Halogenalkyls in seine Komponenten R und X verhältnismäßig leicht erfolgen und damit wird die günstigere Bedingung für ihre Anlagerung an die Doppelbindung und die Entstehung von C-Verbindung gegeben. Umgekehrt wird bei fester Bindung des Halogens die lockere Anlagerung des Gesamtmoleküls des Halogenalkyls an die Gruppe -ONa (IV) und so die Bildung von O-Äther erfolgen."

Aus den Versuchen von Bahr ergibt sich nun, daß die Reihenfolge der Kohlenwasserstoffreste in Bezug auf die Bildung von C-Derivat folgende ist: Allyl > Benzyl > Melhyl > Äthyl > Propyl, d. h. die lockerste Bindung zwischen Rest und Halogen ist beim Allyl zu finden und umgekehrt die

1) Über eine neue Formulierung der Anlagerung an Benzolderivate s. Meerwein, Z. Ang. 38, 816 (1925).
2) wörtlich nach Bahr a. a. O.

festeste bei Propyl und Äthyl, die fast gleich sind. Ungefähr gleich verhalten sich auch Benzyl und Methyl, wie sich aus folgender Tabelle ergibt:

	Allyl			Benzyl			Methyl			Äthyl			Propyl		
	J	Br	Cl	J	Br	Cl	J	Br	Cl	J	Br	Cl	J	Br	Cl
% C-Der.	96			J	88		82	81		65	39		59	31	
% O-Der.	—				12		18	19		35	61		41	69	

Die Reihenfolge stimmt ungefähr mit derjenigen überein, die schon andere Forscher[1]) aufgestellt haben.

Bei der Ergänzung und Nacharbeitung der Bahrschen Versuche, habe ich mir zunächst die Erfahrungen anderer Forscher zunuße gemacht, indem ich auf Konstanz in Bezug auf Temperatur und Konzentration achtete und immer in abs. Alkohol als Lösungsmittel arbeitete. Es wurden jedesmal 7,3 g Natriumsalz des Cyan-cyclohexanons mit der $1^1/_{10}$ molaren Menge Halogenalkyl in 30 ccm abs. Alkohol auf dem Wasserbad unter Rückfluß bis zur Beendigung der Reaktion erhißt. Die Aufarbeitung geschah ähnlich wie bei Bahr und ist im experimentellen Teil näher beschrieben.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Alkylierung wiedergegeben:

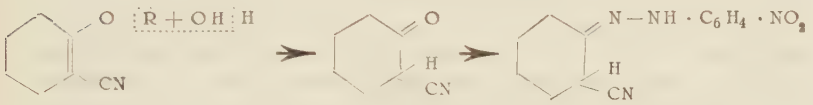
		C-Äther	O-Äther
Methyl	J	87 %	13 %
Äthyl	J	61 %	39 %
n-Propyl	Br	42 %	58 %
n-Propyl	J	53 %	47 %
i-Propyl	J	21 %	79 %
Benzyl	Cl	55 %	45 %
Benzyl	Br	61 %	39 %

Die Reihenfolge in Bezug auf Bildung von C-Äthern ist hier insofern etwas verschieden von der Bahrs als das Benzyl hier auf Methyl folgt: $CH_3 > C_7H_7 > C_2H_5 > n\text{-}C_3H_7 > i\text{-}C_3H_7$.

Dieser Befund veranlaßte eine genauere Prüfung der Trennungsmethoden. Bisher hatte man das Gemisch stets mit überschüssigem, essigsaurem Semikarbazid behandelt, um den C-Äther als Semikarbazon abzuschneiden und so zu bestimmen. Statt dessen versuchte man nun bei einem Äthylierungsprodukt den C-Äther als p-Nitrophenylhydrazon zur Abscheidung zu bringen. Der Versuch ergab 77% C-Äther statt 61%, also eine wesentlich größere Ausbeute. Es lag nun

1) Skraup, A. 419, 1 (1919); Meerwein, A. 419, 121 (1919).

zunächst die Vermutung nahe, daß die höhere Ausbeute an Keton-Derivat durch eine partielle Verseifung des O-Äthers verursacht worden sei. Zur Prüfung dieser Annahme wurde eine kleine Menge O-Propyläther, der gerade zur Verfügung stand, und aus dem man den C-Äther durch Behandeln mit essigsaurem Semikarbazid nach Möglichkeit entfernt hatte, mit p-Nitrophenylhydrazin behandelt. Es fiel in der Tat nach einiger Zeit ein Niederschlag, der aber nicht identisch war mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Cyancyclohexanons, sondern das p-Nitrophenylhydrazon des C-Propyl-cyancyclohexanons gewesen zu sein scheint. Folglich war eine Verseifung des vorhandenen O-Äthers nicht eingetreten, denn dann hätte das p-Nitrophenylhydrazon des Cyancyclohexanons entstehen müssen:



Das Entstehen eines Niederschlages mit p-Nitrophenylhydrazin bei jenem Versuch deutet somit darauf hin, daß das Gleichgewicht: „Keton — p-Nitrophenylhydrazon" in weiterem Maße nach rechts verschoben ist, als in dem Falle: „Keton — Semikarbazon". Es wird also bei der Trennung mit essigsaurem Semikarbazid in der Regel eine mehr oder minder kleine Menge Keton zurückbleiben, die mit p-Nitrophenylhydrazin noch nachweisbar ist.

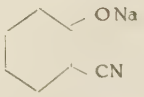
Weiterhin kann die Menge des normalerweise entstehenden Semikarbazons dadurch vermindert werden, daß, wie Bahr[1]) im Falle des Cyancyclohexanons zeigte, Ringschlüsse eintreten können, durch die ein Teil des Semikarbazons so verändert wird, daß es nicht mehr in dem Niederschlag enthalten ist.

Wenn auch durch die eben geschilderten Verhältnisse die absolute Sicherheit der Resultate in Frage gestellt wird, so kann man doch aus den gemachten Beobachtungen den Schluß ziehen, daß die Valenzbeanspruchung der Reste Allyl, Benzyl und Methyl geringer ist, als die der Radikale Äthyl, n-Propyl und i-Propyl. Weiterhin haben die Versuche ergeben, daß Jodide mehr C-Derivat als Bromide liefern und diese wieder mehr als Chloride.

1) Bahr, a. a. O.

Experimenteller Teil

Natriumsalz des 1-Cyan-cyclohexanon-(2)



Die Darstellung geschah nach den Angaben von Bahr[1]) Um das Natriumsalz von dem γ -Isoxazol zu reinigen, wurde es mehrmals mit Äther verrieben und dann auf dem Wasserbad getrocknet. Das so gewonnene Natriumsalz ist lange haltbar.

Alkylierung des Cyancyclohexanons

Die Alkylierung des Cyancyclohexanons und die Verarbeitung der Alkylierungsprodukte erfolgte bei allen Versuchen in der gleichen Weise und ist daher nur bei dem Methylierungsversuch genauer beschrieben. Es wurde stets bei derselben Temperatur und in derselben Konzentration gearbeitet und stets abs. Äthylalkohol als Lösungsmittel angewandt. Die Trennung von C- und O-Äther erfolgte in allen Fällen so, daß man das Gemisch mit der $1^1/_{10}$ molaren Menge essigsaurem Semikarbazid behandelte und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen ließ.

I) Methylierung

7,3 g Natriumsalz des Cyancyclohexanons (1 Mol) werden mit 10,7 g Jodmethyl (1½ Mol) in 30 ccm abs. Methylalkohol auf dem Wasserbad unter Rückfluß bis zur neutralen Reaktion erhitzt. Man verdampft dann den Alkohol zum größten Teil, gibt Wasser zu und nimmt das abgeschiedene Oel in Äther auf. Die ätherische Schicht wird mit 1—2prozentiger Sodalösung durchgeschüttelt, um unangegriffenes Cyancyclohexanon zu entfernen, und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein Oel das unter 10 mm von 95—102° überging. Ausbeute 3,7 g.

Trennung der Isomeren

3,7 g Gemisch werden in wenig Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 3,3 g salzsaurem Semikarbazid ($1^1/_{10}$ Mol) und 4,1 g Natriumacetat versetzt. Man läßt über Nacht stehen, saugt das Semikarbazon ab, digeriert

1) Bahr, a. a. O.

es mit Wasser und Kochsalz zu entfernen und trocknet auf dem Wasserbad. Die Ausbeute betrug 4,5 g Semikarbazon. Um den O-Äther zu gewinnen, verdampft man aus dem Filtrat des Semikarbazons den Alkohol. Hierbei scheidet sich gewöhnlich noch eine geringe Menge Semikarbazon ab, die man mit der Hauptmenge vereinigt. Dem Filtrat wird mit Äther das O-Derivat entzogen, die ätherische Schicht mit verdünnter Soda geschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wird im Vacuum destilliert.

Gemisch: 3,7 g. C-Äther: 3,2 g; O-Äther: 0,5 g.

87 % C-Äther — 13 % O-Äther.

II) Äthylierung

7,3 g Natriumsalz (1 Mol) werden mit 11,7 g Jodaethyl (1½ Mol) in 30 ccm abs. Alkohol auf dem Wasserbad unter Quecksilberverschluß bis zur neutralen Reaktion erhitzt. Es wurden 4,4 g Gemisch erhalten, die bei 11 mm Druck von 113° bis 132° siedeten.

Die Trennung der Isomeren mit essigsaurem Semikarbazid ergab 3,7 g Semikarbazon. Aus dem Filtrat gewann man 1,4 g O-Äther, der unter 11 mm Druck bei 137° bis 139° überging.

Gemisch: 4,4 g. C-Äther: 2,7 g; O-Äther: 1,7 g.

61 % C-Äther — 39 % O-Äther.

III) Propylierung

a) mit n-Propyljodid.

7,3 g Natriumsalz (1 Mol) werden mit 12,8 g n-Propyljodid (1½ Mol) in 30 ccm abs. Alkohol auf dem Wasserbad bis zur neutralen Reaktion erhitzt. Ausbeute: 4,3 g Gemisch, das unter 10 mm Druck bei 126° bis 128° siedete.

Aus 4,3 g Gemisch erhielt man 3,05 g Semikarbazon; aus dem Filtrat 1 g O-Propylcyancyclohexanon, das unter 11 mm Druck bei 138° bis 139° überging.

Gemisch: 4,3 g. C-Äther: 2,3 g; O-Äther: 2 g.

54 % C-Äther — 46 % O-Äther.

b) mit n-Propylbromid.

7,3 g Natriumsalz (1 Mol) mit 9,3 g n-Propylbromid (1½ Mol) auf die gleiche Weise wie oben behandelt lieferten 4,4 g Gemisch, das bei 10 mm Druck von 129° bis 131° siedete.

Aus 4,4 g Gemisch konnten 2,5 g Semikarbazon isoliert werden. Der aus dem Filtrat gewonnene O-Äther siedete unter 11 mm Druck von 137° bis 139°.

Gemisch: 4,4 g. C-Äther: 1,86 g; O-Äther: 2,54 g.

42% C-Äther — 58 % O-Äther.

Ein Kontrollversuch lieferte 3,9 g Gemisch, aus dem 1,3 g Semikarbazon erhalten wurden.

26 % C-Äther — 74 % O-Äther.

c) mit i-Propyljodid.

7,3 g Natriumsalz (1 Mol) wurden mit 12,8 g i-Propyljodid in der üblichen Weile umgesetzt und ergaben 3,8 g Gemisch, dessen Siedepunkt unter 10 mm Druck bei 122° bis 126° lag.

Die Ausbeute an Semikarbazon betrug 1,08 g.

Gemisch: 3,8 g. C-Äther: 0,8 g; O-Äther 3,0 g.

21 % C-Äther — 79 % O-Äther.

IV) Benzylierung

a) mit Benzylchlorid.

7,3 g Natriumsalz wurden mit 9,5 g Benzylchlorid behandelt. Man erhielt 3,1 g Gemisch, das bei 11 mm Druck von 195° bis 200° siedete und 2,1 g Semikarbazon ergab.

Gemisch: 3,1 g. C-Äther: 1,7 g, O-Äther: 1,4 g.

55 % C-Äther — 45 % O-Äther.

b) mit Benzylbromid.

7,3 g Natriumsalz wurden mit 9,5 g Benzylbromid (1½ Mol) erhitzt. Ausbeute: 7 g Gemisch, die bei 11 mm Druck von 196° bis 200° übergingen.

Die Ausbeute an Semikarbazon betrug 5,4 g.

Gemisch: 7 g. C-Äther 4,3 g, O-Äther: 2,7 g.

61 % C-Äther — 39 % O-Äther.

Trennung mit p-Nitrophenylhydrazin

7,3 g Natriumsalz werden mit der angegebenen Menge Jodäthyl erhitzt und liefern 4,8 g Gemisch, das bei 11 mm Druck von 124° bis 130° überging.

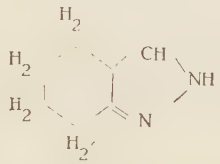
4,8 g Gemisch wurden in Alkohol gelöst und mit 6,1 g salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin in Wasser versetzt. Es schied sich ein Niederschlag ab, der nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen auf dem Wasserbad 7 g betrug. Das entspräche einem Verhältnis von 77% C-Äther. Der Körper war jedoch nicht einheitlich. Eine genauere Untersuchung wurde unterlassen, da sie nicht im Rahmen der Arbeit lag.

II.

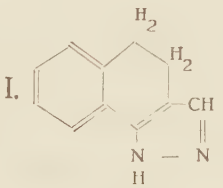
Ueber die Bildung von Dihydro-naphtho-pyrazolen aus 1-Keto-2-oxymethylen-tetrahydro-naphthalin

Theoretischer Teil.

v. Auwers und seine Schüler[1]) haben Verbindungen untersucht, deren Molekül aus einem hydrierten Benzolkern und einem Pyrazolring besteht, die sich also vom Tetrahydroindazol

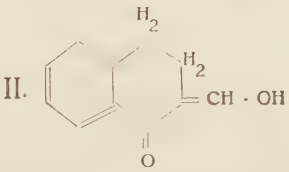


ableiten. Die Forscher fanden, daß durch den Eintritt von ein oder zwei Methylgruppen in den Sechsring, je nach deren Stellung, der Verlauf von Substitutionsreaktionen in verschiedener Weise beeinflußt wird. Es war nun wünschenswert, festzustellen, welche Wirkung die Angliederung eines aromatischen Ringes an den hydrierten Benzolkern im Tetrahydroindazol haben würde. Ein derartiger Körper ist z. B. das 4,5-Dihydro-naphtho-pyrazol (I),



dessen Untersuchung daher in Angriff genommen wurde.

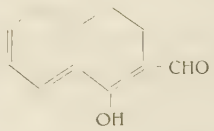
Das Ausgangsmaterial ist das 1-Keto-2-oxymethylen-3,4-tetrahydro-naphthalin oder β-Oxymethylen-α-tetralon (II).

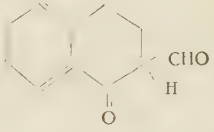


das sich in sehr guter Ausbeute aus α-Tetralon und Ameisensäureäthylester nach dem Claisenschen Verfahren herstellen

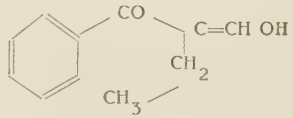
1) v. Auwers, Buschmann u. Heidenreich, A. 434, 277 (1923)
v. Auwers, Frhr. v. Saß u. Wittekind, A. 444, 195 (1925)

läßt. Es ist ein gelbes, stark lichtbrechendes Öl, das in reinem Zustand lange haltbar ist. Für das Oxymethylen-α-tetralon kommen drei Formeln in Betracht, nämlich die Formel II und die beiden folgenden:

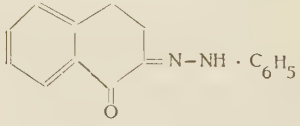
III. 

IV. 

Um die Konstitution des Körpers zu ermitteln, dachte man zunächst an eine optische Untersuchung. Sie konnte leider kein eindeutiges Resultat liefern, da das zu Vergleichszwecken hergestellte Oxymethylen-butyrophenon[1]) (V)

V. 

sich im Schmelzfluß zersetzte. Jedoch ließ sich aus den Reaktionen des Körpers ein Schluß auf seine Struktur ziehen. Es sprechen nämlich zu Gunsten der Formel II neben noch später anzuführenden Gründen die Löslichkeit in Natriumbikarbonat, die Bildung eines Anilids und Methylanilids und die Kupplung mit Benzoldiazoniumchlorid, die das 2-Phenylhydrazon des 1,2-Diketo-tetrahydro-naphthalins (IV)

VI. 

liefert. Unerklärt bleibt jedoch durch die Formel II die Rotfärbung, die beim Auflösen des Oxymethylenketons in Alkali auftritt.

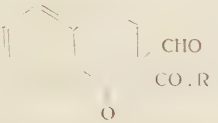
Um die Konstitution der Substitutionsprodukte der Pyrazolbase eindeutig zu ermitteln, mußte das bewegliche Wasserstoffatom der Oxymethylengruppe durch einen festhaftenden Säurerest ersetzt und der Ort ermittelt werden, an dem der Säurerest sich befindet. Man hatte bisher immer angenommen, daß der Acylrest sich an dem Oxymethylensauerstoff befände. Nach neueren Untersuchungen scheint dies jedoch nicht immer

[1]) Claisen, B. 22, 3275 (1889)

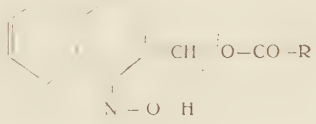
der Fall zu sein.[1]) Wie ersichtlich, kommen für ein Acylderivat folgende Formeln in Betracht:

VII.

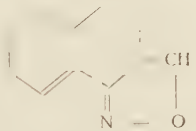
VIII.

IX. 

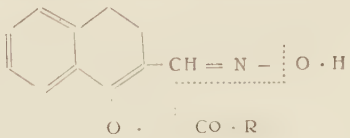
Von den drei möglichen Fällen kommt IX kaum in Betracht, da C-Acylderivate von Oxymethylenverbindungen kaum erhalten worden sind. Den Entscheid, ob Formel VII oder VIII zutrifft, hoffte ich auf folgendem Wege zu erbringen. Bekanntlich liefern Oxymethylenketone beim Behandeln mit Hydroxylamin zwei isomere Isoxazole, ein α- und ein γ-Derivat, die man durch ihr Verhalten gegen aufspaltende Mittel leicht unterscheiden kann. Die α-Isoxazole liefern nämlich beim Behandeln mit Natriumalkoholat Cyankelone, während die γ-Isomeren nicht angegriffen werden. Hätte also das Acylderivat die Konstitution VII, so müßte es beim Behandeln mit Hydroxylamin über das Zwischenprodukt X

X. 

unter Abspaltung des Säurerestes ein γ-Isoxazol XI liefern.

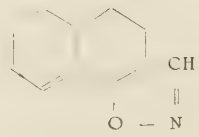
XI. 

Der Acylkörper VIII geht analog über das Zwischenprodukt XII

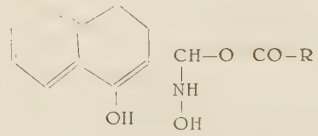
XII. 

1) v. Auwers und Ottens, Privatmitteilung.

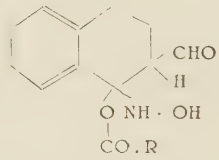
in das α-Isomere XIII über, das durch Natriumalkoholat spaltbar ist:

XIII. 

Die Beweisführung ist jedoch nicht vollkommen sicher, denn neben dem besprochenen Reaktionsverlauf ist noch ein anderer möglich. Das Hydroxylamin kann nämlich, statt mit dem Carbonylsauerstoff zunächst zu reagieren, sich an die Doppelbindung anlagern. Für das Acylderivat VII würde dann das Zwischenprodukt folgende Formel haben[1]:

XIV. 

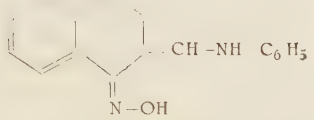
das unter Abspaltung von Säurerest und Wasser α-Isoxazol liefert. Analog liefert das Acylderivat VIII zunächst das Zwischenprodukt XV:

XV. 

das dann das α-Isomere XI ergibt. Diese Anlagerungsreaktionen würden also gerade die anderen Isomeren liefern wie die Kondensation. Die theoretischen Bedenken wurden gegenstandslos, da dieser Weg fehlschlug, weil auch unter mannigfach veränderten Bedingungen stets der Acylrest abgespaltet und daher das Zwischenprodukt nicht isoliert werden konnte. Vielleicht darf man hierin ein Anzeichen dafür erblicken, daß das Hydroxylamin sich tatsächlich zunächst an die Doppelbindung anlagerte, denn daß die so zunächst entstehende Verbindung sofort ein Molekül Säure abspalten wird, ist ohne weiteres verständlich.

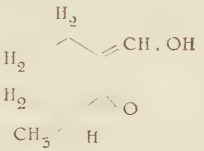
[1] Die Anlagerung erfolgt infolge konjugierter Doppelbindungen in 1,4-Stellung.

Auch bei dem Anilid, bei dem man versuchte, das Zwischenprodukt XVI

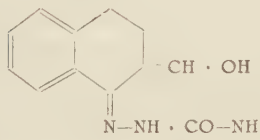
XVI. 

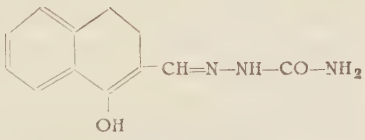
zu fassen, trat stets unter Abspaltung von Anilin Ringschluß ein. Man kann also, da die Stellung des Acyls und des Anilinrestes nicht eindeutig bekannt ist, diese Derivate vorläufig nicht zu Konstitutionsbeweisen der Pyrazolabkömmlinge heranziehen, sondern ist gezwungen die Struktur auf anderem Wege zu ermitteln.

Die Pyrazole entstehen bekanntlich durch Einwirkung von Hydrazin und dessen Substitutionsprodukten auf 1,3-Dikarbonylverbindungen. Betrachten wir zunächst einmal die Einwirkung von Semikarbazid auf Oxymethylen-α-tetralon. Läßt man dieses Reagens auf die verschiedenen Oxymethylencyclohexanone einwirken, so entsteht nur aus dem 1-Methyl-3-oxymethylen-cyclohexanon-(2)



in kalter, essigsaurer Lösung ein Semikarbazon während in den anderen, bisher untersuchten Fällen nach der Kondensation sofort Wasser abgespalten wird, so daß man gleich die Endprodukte, d. h. die Pyrazole, erhält. Das Oxymethylen-α-tetralon schließt sich dem 1-Methylderivat an, denn es gibt auch in essigsauerer und salzsaurer Lösung ein Semikarbazon. Daß der Ring zum Pyrazol noch nicht geschlossen ist, zeigt sich schon darin, daß der Körper mit gelber Farbe in Natronlauge löslich ist und in alkoholischer Lösung eine schmutzigrotbraune Enolreaktion zeigt. Für das Semikarbazon kommen zwei Formeln in Betracht:

XVII. 

XVIII. 

Die Verbindung XVII würde beim Ringschluß ein Pyrazol-2-karbonamid ergeben, während die andere das isomere 1-Deri-

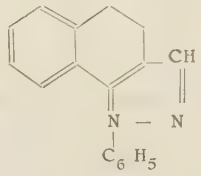
vat erwarten läßt. Bei dem Versuche, das Karbonamid aus dem Semikarbazon herzustellen, wurde entweder das Semikarbazon wiedergewonnen, oder bei etwas energischer Einwirkung das gebildete Karbonamid verseift und das freie Pyrazol erhalten. Nun sind die 2-Derivate leicht verseifbar[1]). Es scheint also dieses Isomere intermediär gebildet worden zu sein, und dann käme dem Semikarbazon die Formel XVII zu. Daß indes dieser Schluß nichs weniger als sicher ist, braucht kaum besonders betont zu werden. Beim Behandeln des Oxymethylenketons mit zwei Mol essigsaurem Semikarbazid wurde ein Disemikarbazon (F. P. 231° bis 233°) erhalten.

Erhitzt man das Semikarbazon mit Schwefelsäure, so gewinnt man unter Ringschluß und Verseifung das Dihydronaphtho-pyrazol (I) vom Schmelzpunkt 123°. Es ist eine schwache Base, die ein bei 192° bis 193° schmelzendes Pikrat liefert. Der Ringschluß mit Hydrazinsulfat in alkalischer Lösung liefert das gleiche Produkt, aber in wesentlich schlechterer Ausbeute, da harzige Nebenprodukte in großer Menge auftreten.

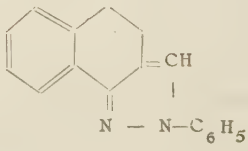
Für die Darstellung von Alkyl- und Arylderivaten des Dihydro-naphtho-pyrazols kommen zwei Wege in Betracht. Entweder läßt man auf Oxymethylentetralon die entsprechenden Hydrazine einwirken, oder man alkyliert das Dihydro-naphtho-pyrazol.

Bei der Kondensation von Oxymethylen-α-tetralon mit Phenylhydrazin entstehen sofort beide Phenylpyrazole XIX und XX. Ein Zwischenprodukt konnte nicht gefaßt werden.

XIX.



XX.



Die beiden Isomeren entstehen in fast konstantem Mengenverhältnis, sowohl mit freiem als auch mit salzsaurem Phenylhydrazin. Das Verhältnis von höherschmelzendem zum niedrigschmelzendem ist ungefähr wie 5 : 1. Eine Konstitutionsbestimmung durch Aufbau aus einem Acylderivat des Oxymethylenketons hat keine Beweiskraft, da man den Ort, an dem sich der Acylrest befindet, nicht mit Sicherheit kennt. Auch eine spektrochemische Konstitutionsbestimmung war nicht

1) Nach einer Privatmitteilung von v. Auwers u. Ottens ist das labile Benzoat des Tetrahydro-indazols sehr unbeständig.

möglich, da beide Phenylderivate über 100° schmelzen, und zwar schmilzt das eine bei 127° bis 128°, das andere bei 104° bis 105°. Die Schmelzpunkte der zugehörigen Pikrate liegen bei 141° bis 142° und bei 126° bis 127°. Da in der Regel die Pikrate der 2-Derivate höher schmelzen als die Salze der 1-Isomeren, kann man in dem Phenylpyrazol vom F. P. 127° bis 128° das 2-Derivat vermuten, doch fehlt vorläufig ein strenger Beweis dafür.

Während, wie gesagt, das Phenylhydrazon sofort durch Ringschluß in das Pyrazol übergeht, gelang es ein p-Nitrophenylhydrazon zu erhalten, das sich in alkoholischem Alkali mit intensiv violettroter Farbe löst.

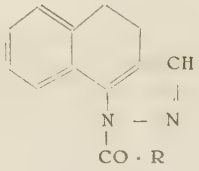
Als man essigsaures Methylhydrazin auf das Oxymethylenketon einwirken ließ, entstand ein Oel, das fast ausschließlich ein bei 187° bis 188° schmelzendes Pikrat lieferte. Die Methylierung mit Jodmethyl und Alkali lieferte stets ein Gemisch, aus dem es gelang, neben dem Pikrat 187° bis 188° noch ein Pikrat vom Schmelzpunkt 166° bis 167° zu isolieren. Die Kondensation mit Methylhydrazin lieferte also das Pyrazol, dessen Pikrat höher schmilzt und aus dem oben angeführten Grund sehr wahrscheinlich das 2-Isomere ist. Die Reaktion scheint also analog der mit Semikarbazid verlaufen zu sein:

Die Methylierung in der Bombe bei Wasserbadtemperatur ergab auch ein Gemisch der beiden Isomeren. Weitere Alkylierungsversuche wurden nicht unternommen, da vorauszusehen war, daß sie ähnliche Ergebnisse zeitigen würden.

Um die Acylderivate von Pyrazolbasen zu gewinnen, kann man entweder das Pyrazol, oder dessen Silbersalz mit dem betreffenden Säurechlorid behandeln, oder man läßt acylierte Hydrazine auf die Oxymethylenverbindungen einwirken. In der Reihe des Tetrahydro-indazols hatte sich nun gezeigt, daß man stets dasselbe Acylderivat erhält, wenn man Säurechlorid und Pyrazol entweder direkt erhitzte oder in Pyridin aufeinander einwirken ließ oder vom Silbersalz ausging. Man

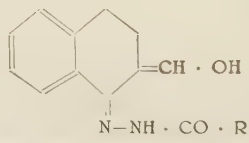
gelangt jedoch zu isomeren, labilen Acylderivaten, wenn man acylierte Hydrazine auf die Oxymethylenketone einwirken läßt[1]).

Beim Behandeln des Dihydro-naphtho-pyrazols mit Säurechloriden in Pyridin wurden auch stets die stabilen Formen der Acylderivate

XX. 

erhalten, denn die erhaltenen Produkte wurden in ätherischer Lösung durch Salzsäure nicht verseift, was für 1-Acylderivate charakteristisch ist. Sie sind meist farblose, gut krystallisierende Substanzen. Bemerkenswert ist das Verhalten des 1-(o-Nitrobenzoyl)-4,5-dihydro-naphtho-pyrazols, das sich bei Belichtung dunkel färbt[2]). Beim Erhitzen auf 130° bis 135° wird der Körper wieder farblos.

Um die labilen 2-Derivate zu gewinnen, ließ man auf Oxymethylen-α-tetralon die entsprechenden, acylierten Hydrazine einwirken. Es entstand jedoch in jedem Fall das offene Hydrazon, wie schon an der Löslichkeit in Alkali zu schließen war. Auch durch Kochen in Eisessig war der Ringschluß nicht zu erzwingen. Die Acylhydrazone schließen sich somit in ihrem Verhalten dem Semikarbazon an und entsprechen in ihrer Konstitution wahrscheinlich der Formel XXI.

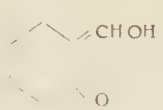
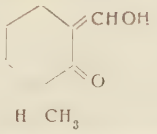
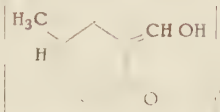
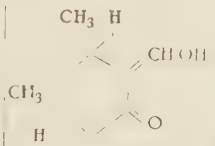
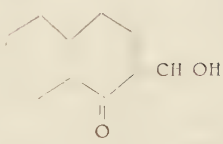
XXI. 

In der folgenden Tabelle sind die bisher bekannten Oxymethylenketone der Benzol- und Naphthalinreihe in Bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber substituierten Hydrazinen zusammengestellt:

---

1) v. Auwers und Ottens, Privatmitteilung.

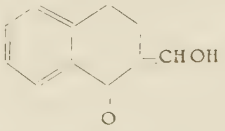
2) Ähnliches Verhalten zeigten schon andere 1-(o-Nitrobenzoyl)-Derivate s. K. v. Auwers und Lohr, J. pr. (2) 108, 297 (1925).

Reagens					
essigs. Semicarb.	Carbonamid	Semicarb.	Carbonamid	Carbonamid	Semicarb.
salzs. Semicarb.	„	Carbonamid	„	„	„
Methyl-hydrazin.	überwieg. 2-Der.	nur 2-Der.	Gemisch	Gemisch	fast nur 2-Der.
Phenyl-hydrazin.	Gemisch	Gemisch	nur 2-Der.	Diphenyl-hydrazon	Gemisch
salzs. Phenylhydrazin.	nur 1-Der.	Gemisch	nur 1-Der.	Gemisch	Gemisch

Man ersieht hieraus, daß das Oxymethylen-tetralon sich in seinem Verhalten fast ganz dem 1-Methyl-3-oxymethylencyclohexanon-(2), mit dem es die besetzte o-Stellung zur Carbonylgruppe gemeinsam hat, anschließt. Der aromatische Ring im Oxymethylen-tetralon scheint gegenüber der Methylgruppe im Oxymethylen methyl-cyclohexanon die Stabilität des Semicarbazons noch zu steigern und somit die Ringbildung zu erschweren. Ähnlich liegen auch die Verhältnisse bei den Acylhydrazonen, deren genauere Untersuchung in der Benzolreihe noch nicht ganz abgeschlossen ist.

Experimenteller Teil

1-Keto-2-oxymethylen-tetrahydro-naphthalin.



In 500 ccm absolutes Benzol preßt man 9,2 g Natrium (1 Atom) und gibt dann sofort die gesamte Menge α-Tetralon (58,4 g = 1 Mol) hinzu. Danach läßt man langsam unter Umschütteln und Kühlung 36 g Ameisensäureäthylester (1⅕ Mol) zufließen und über Nacht stehen. Das gebildete Natriumsalz löst man nun vorsichtig (Na!) in Wasser, trennt von der Benzolschicht ab und schüttelt die wäßrige Schicht zweimal mit Benzol durch. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheidet sich das gebildete Oxymethylenketon als braunes Öl ab, das in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet wird. Nach dem Verdampfen des Äthers geht es unter 10 mm Druck bei 153,5° bis 154° (korr.) über. Die Ausbeute beträgt etwa 70 bis 75% der Theorie. Das reine Produkt stellt ein gelbes, stark lichtbrechendes Öl dar, das unter Luftabschluß lange haltbar ist. Es ist schwer löslich in Wasser, löslich in Natronlauge, Bicarbonat, Soda und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid sofort eine intensive Rotfärbung. Beim Auflösen in Natronlauge färbt sich die Lösung stark karminrot.

0,1444 g Subst.: 0,4021 g CO_2, 0,0698 g H_2O.
0,1165 g Subst.: 0,3228 g CO_2, 0,0604 g H_2O.
$C_{11}H_{10}O_2$. Ber. C 75,8 H 5,8
Gef. „ 75,9 „ 5,4
„ 75,6 „ 5,8.

$d_4^{13,3} = 1{,}1839$, $d_4^{20} = 1{,}177$.

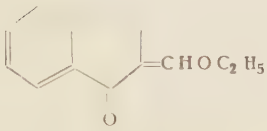
$n_\alpha = 1{,}62023$, $n_{He} = 1{,}63251$, $n_\beta = 1{,}66996$ bei 13,3°.

$n_\alpha^{20} = 1{,}6172$, $n_{He}^{20} = 1{,}6295$.

$C_{11}H_{10}O'\ O''\ F_4$ (174,08)

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber.	47,92	48,27	1,12
Gef.	51,67	52,48	3,26
EM	+3,75	+4,21	2,14
EΣ	+2,15	+2,42	191%

Äthyläther des Oxymethylen-α-tetralons



Der Äther wurde nach dem Claisenschen Verfahren[1]) hergestellt. 8,7 g Oxymethylenketon (1 Mol) werden in 25 g trockenen Methyläthylketon mit 7 g frisch geglühter, staubfeiner Pottasche (1 Mol) und 12 g Jodäthyl (1½ Mol) einen Tag unter Rückfluß erhitzt. Nachdem man das Lösungsmittel abdestilliert hat, nimmt man in Äther auf, saugt von anorganischem Salz ab und wäscht gut mit Äther aus. Der Äther wird mit Natriumsulfat getrocknet, abgedampft und das Öl im Vacuum destilliert. Kp_{10} 170°—170,5°. (korr.). Der Äther ist ein schwach gelbes, stark lichtbrechendes Öl von unangenehmem Geruch. In alkoholischer Lösung tritt bei Zusatz von Eisenchlorid infolge Verseifung nach kurzer Zeit Enolreaktion auf.

0,1228 g Subst.: 0,3471 g CO_2, 0,0784 g H_2O.

$C_{13}H_{14}O_2$. Ber. C 77,2 H 7,0.
Gef. „ 77,1 „ 7,1.

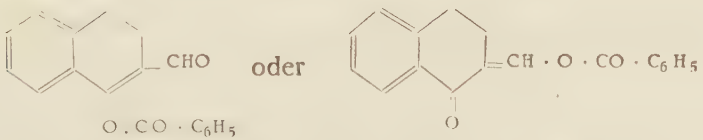
$d_4^{15,5} = 1{,}1188$, $d_4^{20} = 1{,}114$.

$n_\alpha = 1{,}58533$, $n_{He} = 1{,}59372$, $n_\beta = 1{,}61650$ bei 15,5°.

$C_{13}H_{14}O^<_{O''}F_4$ (202,11)

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber.	57,23	57.62	1,26
Gef.	60,57	61,28	2,60
EM	+3,34	+3,66	1,34
EΣ	+1,65	+1,81	106%

Benzoat des Oxymethylen-α-tetralons



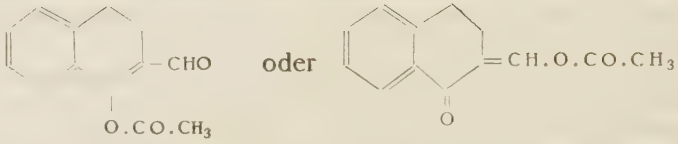
17,4 g Oxymethylenverbindung (1 Mol) und 8,7 g Pyridin (1 1/10 Mol) versetzt man mit dem doppelten Volumen Äther und

1) Vgl. A. 415,211 (1918).

läßt dann langsam unter Eiskühlung eine ätherische Lösung von 14 g Benzoylchlorid (1 Mol) zutropfen. Es scheidet sich sofort ein Krystallbrei ab, den man eine halbe Stunde stehen läßt, absaugt und zur Entfernung des überschüssigen Pyridins mit verdünnter Schwefelsäure verreibt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus Benzin erhält man verfilzte, dünne Nadeln vom F. P. 112° bis 113°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, sehr schwer löslich in kaltem Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Schwerbenzin und Eisessig.

0,1706 g Subst.: 0,4854 g CO_2, 0,0716 g H_2O.
$C_{18}H_{14}O_3$. Ber. C 77,7 H 5,0.
Gef. „ 77,6 „ 4,7.

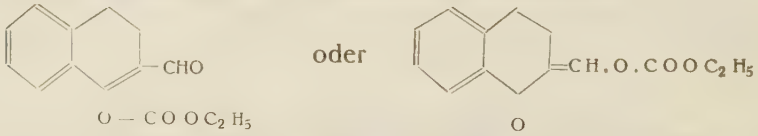
Acetat des Oxymethylen-*α*-tetralons.



Die Darstellung geschah analog der des Benzoats mit Acetylchlorid in Pyridin. Weiße Nadeln F. P. 124°.

0,1123 g Subst.: 0,2977 g CO_2, 0,0556 H_2O.
$C_{13}H_{12}O_3$. Ber. C 72,2 H 5,6.
Gef.: „ 72,3 „ 5,5.

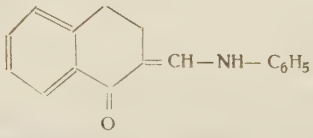
Kohlensäureester des Oxymethylen-*α*-tetralons.



Der Kohlensäureäthylester wurde in der gleichen Weise hergestellt wie die eben erwähnten Acylderivate. F. P. 81,5° bis 82°; aus Alkohol, weiße Nadeln.

0,1341 g Subst.: 0,3368 g CO_2, 0,0707 g H_2O.
$C_{14}H_{14}O_4$. Ber. C 68,3 H 5,7.
Gef. „ 68,5 „ 5,9.

Anilid des Oxymethylen-*α*-tetralons.



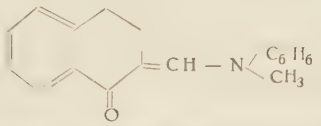
Eine konzentrierte, alkoholische Lösung von 8,7 g Oxymethylenverbindung wird mit 4,7 g Anilin kurze Zeit auf dem

Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Anilid in gelben Nadeln aus. Den Rest gewinnt man durch vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser. Man krystallisiert zweckmäßig aus Benzin (Kp. 70° bis 80°) um. F. P. 115° bis 116°; $Kp_{10} = 250° - 251°$.

0,0863 g Subst.: 4,3 ccm N (746 mm, 16°).

$C_{17}H_{15}ON$. Ber. N 5,6. Gef. N 5,6.

Methylanilid des Oxymethylen-*a*-tetralons.

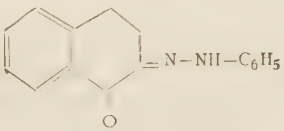


Es wurde in derselben Weise wie das Anilid dargestellt. Rötlich-gelbe Krystalle. F. P. 90° bis 91°.

0,1722 g Subst.: 8,3 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{18}H_{17}ON$. Ber. N 5,3. Gef. N 5,4.

Kuppelung mit Diazobenzolchlorid.



In eine Mischung von 3,5 g Oxymethylenketon in Aceton und etwas mehr als der berechneten Menge Natriumacetat in wenig Wasser, läßt man die berechnete Menge Diazobenzolchlorid laufen. Nach einigem Stehen scheidet sich das Kuppelungsprodukt in Form von rot-gelben Blättchen ab, die man aus Methylalkohol umkrystallisiert. F. P. 83°.

0,2456 g Subst.: 24,42 ccm N (17,5°, 740 mm).

$C_{16}H_{14}ON_2$. Ber. N 11,2. Gef. N 11,1.

Oximierung der Acylderivate und des Anilids.

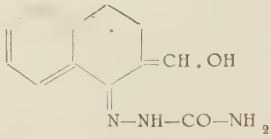
Die Acylkörper wurden zunächst in Alkohol suspendiert und bei Zimmertemperatur mit essigsaurem Hydroxylamin behandelt. Nach längerem Stehen war der Acylkörper verseift und es hatte sich ein Isoxazol gebildet. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde statt bei Zimmertemperatur in Kältemischung bei — 15° gearbeitet, aber auch hier trat Verseifung

ein. Dies ist um so merkwürdiger, als die Acylkörper gegen warme, verdünnte Essigsäure ziemlich beständig sind. Dasselbe Ergebnis wurde erzielt, wenn man mit einer durch Soda neutralisierten Hydroxylaminlösung arbeitete, oder wenn man die Acylderivate in Chloroform, in dem sie leicht löslich sind, mit einer absolut alkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin behandelte.

Auch das Anilid wurde bei der Oximierung unter den verschiedensten Bedingungen nur verseift.

Einwirkung von Semicarbazid auf Oxymethylen-α-tetralon.

1) Monosemicarbazon.



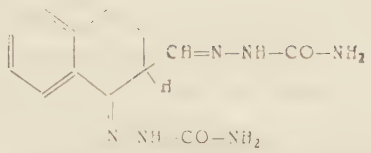
7 g Keton (1 Mol) werden in Alkohol gelöst und unter Eiskühlung langsam mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 4,4 g salzsaurem Semicarbazid (1 Mol) und der entsprechenden Menge Natriumacetat versetzt, worauf ein gelber, krystalliner Niederschlag fällt. Zur Reinigung krystallisiert man entweder aus Eisessig um, oder kocht mehrmals mit Alkohol aus. Schwachgelbe, mikrokrystalline Nadeln vom F. P. 200°. Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Dagegen löst er sich in Natronlauge mit gelber Farbe und gibt in Alkohol eine schmutzigrotbraune Enolreaktion. Aus dem Filtrat des Semicarbazons konnte kein Cabonamid isoliert werden. Erhitzte man das Semicarbazon in Eisessig, so wurde es entweder zurückgewonnen, oder bei längerer Einwirkung durch Ringschluß und Abspaltung der $CO\text{-}NH_2$-Gruppe in die Pyrazolbase verwandelt.

Ein Versuch mit salzsaurem Semicarbazid lieferte dasselbe Semicarbazon.

0,0898 g Subst.: 0,2064 g CO_2, 0,0448 g H_2O.
$C_{12}H_{13}O_2N_3$. Ber. C 62,3 H 5,7.
Gef. „ 62,7 „ 5,6.

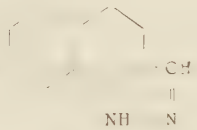
Das Semicarbazon des Benzoats konnte weder in alkoholischer noch in Eisessiglösung erhalten werden.

2) Disemicarbazon.



Behandelt man die Oxymethylenverbindung mit etwas mehr als zwei Mol essigsaurem Semicarbazid, so hat sich nach mehrtägigem Stehen ein Disemicarbazon vom F. P. 231° bis 232° gebildet, das man durch Auskochen mit Alkohol reinigt. Es scheint sich bei der Bildung des Disemicarbazons intermediär das Monoderivat zu bilden, da der Niederschlag anfangs in Natronlauge löslich ist.

Dihydro-naphtho-pyrazol.



1. aus Oxymethylenketon und Hydrazinsulfat.

1,6 g Natriumhydroxyd und 2,6 g Hydrazinsulfat löst man in Wasser und läßt dazu eine alkoholische Lösung von 3,5 g Oxymethylenketon laufen. Die Flüssigkeit färbt sich rot und scheidet ein rotes, harziges Produkt ab, aus dem nur geringe Mengen der Pyrazolbase erhalten wurden. Man verwendet zur Darstellung der Base daher besser die folgende Methode.

2. aus dem Monosemicarbazon.

Das Monosemicarbazon wird nach dem Verfahren von Wallach[1]) mit der 4 bis 5fachen Menge Schwefelsäure (1:3) ¼ bis ½ Stunde erhitzt, wobei im Anfang unter starkem Aufschäumen viel Kohlensäure entweicht. Dann wird mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Ammoniak übersättigt. Nach zweimaligen Umfällen und Umkristallisieren aus Schwerbenzin erhält man kleine, weiche Nadeln von F. P. 123°. Am besten reinigt man das Rohprodukt durch Destillation. $Kp_{11}=212°$ bis 213°. Das Dihydro-naphtho-pyrazol ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Methylalkohol und Chloroform.

---

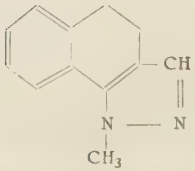
1) A. 329, 117 (1903).

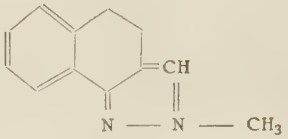
0,0964 g Subst.: 0,2736 g CO_2, 0,0528 g H_2O.

$C_{11}H_{10}N_2$. Ber. C 77,6 H 5,9.
Gef. „ 77,4 „ 6,1.

Das Pikrat fällt aus Äther in gelben Nadeln, die man aus Methylalkohol umkrystallisiert. F. P. 192° bis 193°.

1- und 2-Methyl-dihydro-naphtho-pyrazol.





1. aus Oxymethylen-α-tetralon und Methylhydrazin.

Auf eine alkoholische Lösung von 3,48 g Oxymethylenketon läßt man bei Zimmertemperatur eine wäßrige Lösung von 2,88 g Methylhydrazinsulfat einwirken. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei schwach. Nach eintägigem Stehen wird durch Alkali ein Öl ausgefällt, das man in Äther aufnimmt, trocknet und im Vacuum rektifiziert. Das Methyl-pyrazol geht als schwach gelbes Öl unter 10 mm Druck bei 174,5° bis 175° (korr.) über. Das Pikrat war fast einheitlich und war, da es höher schmolz, als das später zu beschreibende Isomere, wesentlich das Salz des 2-Derivates.

0,1292 g Subst.: 0,3709 g CO_2, 0,0773 g H_2O.

$C_{12}H_{12}N_2$. Ber. C 78,2 H 6,6.
Gef. „ 78,3 „ 6,7.

$d_4^{16,3} = 1{,}1472$, $d_4^{20} = 1{,}143$.

$n_\alpha = 1{,}61838$, $n_{He} = 1{,}62619$, $n_\beta = 1{,}64640$ bei 16,3°.

$n_\alpha^{20} = 1{,}6167$, $n_{He}^{20} = 1{,}6245$.

$C_{12}H_{12}N^{II}\,N{-}N{=}C\,F_4$ (184,12)

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber.	54,68	55,11	1,40
Gef.	56,26	56,83	2,02
EM	+ 1,58	+ 1,72	+ 0,62
EΣ	+ 0,86	+ 0,93	+ 4 %

Das Pikrat der Base fällt aus stark verdünnter ätherischer Lösung in hellgelben Nadeln F. P. 187° bis 188°.

0,0632 g Subst.: 9,35 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{18}H_{15}O_7N_5$. Ber. N 17,0. Gef. N 16,9.

2. aus Dihydro-naphtho-pyrazol durch Methylierung.

0,7 g Natrium (1½ Atome) werden in absolutem Methylalkohol gelöst und dazu 3,4 g Pyrazolbase (1 Mol) und 5,7 g Jodmethyl (2 Mol) in Methylalkohol gegeben. Das Gemisch erhitzt man auf dem Wasserbad bis zur neutralen Reaktion, verdampft den überschüssigen Alkohol, versetzt mit Wasser, um das Jodnatrium zu lösen und nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf. Nach dem Trocknen wird das Rohprodukt destilliert, in Äther gelöst und mit der berechneten Menge Pikrinsäure gefällt. Das rohe Pikrat löst man in viel Aceton und läßt es daraus fraktioniert auskrystallisieren. Es wurden so zwei Pikrate erhalten. Das in Aceton schwerer lösliche ist identisch mit dem obigen, während das leichter lösliche bei 166° bis 167° schmilzt. Es entsteht in geringerer Menge und ist vermutlich das Salz des 1-Isomeren.

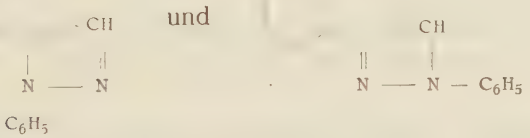
0,0786 g Subst.: 12,0 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{18}H_{15}O_7N_5$. Ber. N 17,0. Gef. N 17,2.

3. durch Methylierung in der Bombe.

Sie lieferte das gleiche Ergebnis wie die Methylierung in Alkohol. Es entstanden beide Isomere.

1- und 2-Phenyl-dihydro-naphtho-pyrazol.



1. Oxymethylenketon und freies Phenylhydrazin.

Gibt man zu 8,7 g Oxymethylenverbindung (1 Mol) 5,4 g freies Phenylhydrazin, so vereinigen sich die beiden Komponenten unter stürmischer Reaktion. Nach dem Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt und wird in Äther gelöst, worauf es mit der berechneten Menge Pikrinsäure gefällt wird. Aus der ätherischen Lösung lassen sich zwei Pikrate isolieren, von denen das eine bei 141° bis 142° schmilzt und mit Ammoniak reines 2-Phenyl-dihydro-naphtho-pyrazol vom F. P. 127° bis 128° liefert. Aus dem anderen Pikrat, das bei 123° schmilzt, erhält man das isomere 1-Phenyl-dihydro-naphto-pyrazol vom F. P. 104° bis 105°.

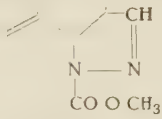
2. Oxymethylenketon und salzsaures Phenylhydrazin.

Dieser Versuch ergab ein ähnliches Resultat. Nur war hier mehr 2-Derivat entstanden.

0,1189 g Subst.: 0,3617 g CO_2, 0,0621 g H_2O.
0,1227 g Subst.: 12,1 ccm N (12° 744,5 mm).
$C_{17}H_{14}N_2$. Ber. C 82,9 H 5,7 N 11,4.
Gef. „ 82,9 „ 5,8 „ 11,4.

Acylderivate.

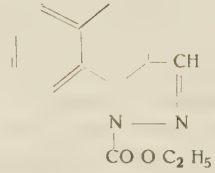
1. Dihydro-naphto-pyrazol-1-carbonsäure-methyl-ester.



Dieser Körper wurde dargestellt, indem 1,7 g Pyrazolbase (1 Mol) mit 2 g Chlor-kohlensäure-methyl-ester (2 Mol) unter Rückfluß bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erhitzt wurden. Der überschüssige Ester wurde dann auf dem Wasserbad abgedampft und das Rohprodukt aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schöne, weiße Nadeln vom F. P. 116° bis 116,5°.

0,0940 g Subst.: 10,2 ccm N (18°, 750 mm).
$C_{13}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 12,3. Gef. N 12,3.

2. Dihydro-naphto-pyrazol-1-carbonsäure-äthyl-ester.



Die Herstellung dieses Esters geschah wie bei seinem niederen Homologen. Er wurde aus Petroläther umkrystallisiert. F. P. 63° bis 64°.

0,1524 g Subst.: 15,9 ccm N (19°, 749 mm).
$C_{14}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 11,6. Gef. N 11,8.

3. 1-Acetyl-dihydro-naphto-pyrazol.

a. mit Essigsäureanhydrid.

Versetzt man 0,85 g Pyrazolbase (1 Mol) mit 1,1 g Essigsäureanhydrid (2 Mol) so geht die Base unter Erwärmen in Lösung. Nachdem das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt ist, gibt man Methylalkohol zu, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu entfernen und dampft ein. Der Rückstand wird aus verdünntem Äthylalkohol umkrystallisiert. Das Acetylderivat bildet kleine, schimmernde Blättchen vom F. P. 82,5° bis 83°. Es ist leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Benzol, Benzin, Eisessig, Chloroform und Aceton.

b. mit Acetylchlorid in Pyridin.

In eine Lösung von 1,7 g Pyrazol (1 Mol) und 0,88 g Pyridin (1¹/₁₀ Mol) in Äther läßt man langsam unter guter Kühlung eine ätherische Lösung von 0,78 g Acetylchlorid hinzutropfen. Nach dem Verdunsten des Äthers wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, um das Pyridin zu entfernen und der Acetylkörper umkrystallisiert. Er war mit dem aus Essigsäureanhydrid erhaltenen identisch. Um die Verseifung durchzuführen, wurde eine Probe in trockenem Äther gelöst und eine Zeit lang trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es schied sich das salzsaure Salz des Acetylderivates ab, das mit Wasser das Ausgangsmaterial zurücklieferte.

0,0968 g Subst.: 11,35 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{13}H_{12}ON_2$. Ber. N 13,2. Gef. N 13,3.

4. 1-Benzoyl-dihydro-naphto-pyrazol.

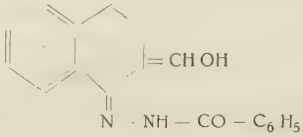
Es wurde aus Benzoylchlorid und der Pyrazolbase nach der Pyridinmethode hergestellt. Kleine, weiße Nadeln aus Al-

kohol. F. P. 141°. Es ist schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton, leicht in Chloroform.

0,0814 g Subst.: 7,3 ccm N (14°, 757 mm).

$C_{18}H_{14}ON_2$. Ber. N 10,2. Gef. N 10,5.

Benzoylhydrazon des Oxymethylen-*α*-tetralons.



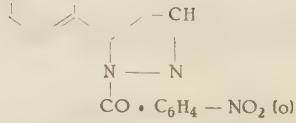
1,7 g Oxymethylenketon werden in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 1,4 g Benzoylhydrazin, der drei Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, versetzt. In der Wärme scheidet sich bald das Benzoylhydrazon fast quantitativ in Form von kleinen, gelben Nadeln ab, die man aus Aceton umkrystallisiert. F. P. 154° bis 155°. Das Hydrazon ist in Natronlauge löslich.

Kocht man den Körper eine Zeit lang mit Eisessig, so verändert er sich nicht.

0,0974 g Subst.: 8,4 ccm N (14°, 743 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 9,6. Gef. N 9,8.

5. 1-(o-Nitrobenzoyl-)-dihydro-naphtho-pyrazol.

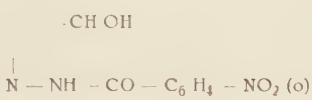


Das stabile 0-Nitrobenzoat wurde nach der Pyridinmethode hergestellt. Kleine, weiße Blättchen, die sich am Licht dunkel färben. Durch Erhitzen auf 130° bis 135° werden sie wieder farblos. F. P. 157° bis 158°. Umkrystallisiert aus wenig Aceton-Methylalkohol und dann zur weiteren Reinigung mit Methylalkohol ausgekocht.

0,1400 g Subst.: 16,4 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{18}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 13,2. Gef. N 13,3.

o-Nitrobenzoylhydrazon des Oxymethylen-*a*-tetralons.



Es wurde in der beim Benzoylhydrazon geschilderten Weise gewonnen. Schwachgelbe Krystalle vom F. P. 196°, die man zur Reinigung mit Aceton auskocht. Es ist in Natronlauge löslich und wie das Benzoylhydrazon gegen kochenden Eisessig beständig.

0,1764 g Subst.: 18,9 ccm N (15°, 747 mm).

$C_{18}H_{15}O_4N_3$. Ber. N 12,5. Gef. N 12,3.

Vorliegende Arbeiten wurden vom Juni 1924 bis März 1926 im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer
Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. e. h. K. v. Auwers, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für seine gütige, stets bereite Unterstützung und das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Ich, Christian Wiegand, evangelischen Bekenntnisses und preußischer Staatsangehörigkeit, wurde am 16. August 1901 als Sohn des Gastwirts Christian Wiegand und seiner Ehefrau Regina, geb. Lebon, zu Kassel geboren. Zunächst besuchte ich die Bürgerschule 15 meiner Vaterstadt und ging Ostern 1912 zur Oberrealschule II über, die ich Ostern 1921 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich begann dann das Studium der Chemie an der Technischen Hochschule zu Darmstadt und siedelte im Winter-Semester 1921 nach Marburg über, wo ich Weihnachten 1922 das anorganische Verbandsexamen ablegte. Bis zum Schluß des Wintersemesters arbeitete ich dann im chemischen Institut der Forstlichen Hochschule Hann.-Münden unter Leitung von Professor Wedekind, dem ich auch an dieser Stelle für die mir zuteil gewordene wissenschaftliche Förderung meinen aufrichtigsten Dank ausspreche. Im Sommer-Semester 1923 kehrte ich nach Marburg zurück und bestand im Juli 1924 das organische Verbandsexamen. Das Examen rigorosum legte ich am 16. Juni 1926 ab. Seit dem 1. Januar 1927 bin ich als Liebig-Assistent am Chemischen Institut Marburg tätig.

Meine Lehrer waren: in Darmstadt: Berndt, Schenk, Wirth, L. Wöhler, Zeisig und Martin; in Marburg: v. Auwers, Reissert, Schaefer, Strecker, Thiel, Weigel, Krollpfeiffer, Stuchtey, Ziegler.

Allen meinen Lehrern bin ich zu tiefstem Dank verpflichtet.